

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06268259 A**

(43) Date of publication of application: **22.09.94**

(51) Int. Cl.

H01L 33/00

H01S 3/18

(21) Application number: **05079046**

(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**

(22) Date of filing: **12.03.93**

(72) Inventor: **NAKAMURA SHUJI**

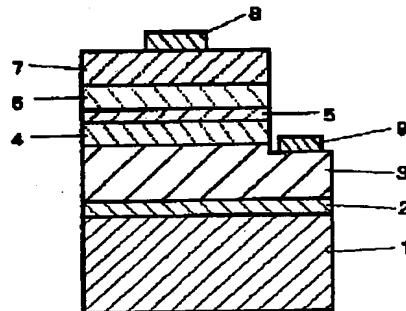
(54) **GALLIUM NITRIDE COMPOUND
SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable a gallium nitride compound semiconductor light emitting element to be lessened in forward potential and improved in emission efficiency by a method wherein a P-type GaN contact layer is formed on a specific Mg-doped clad layer.

CONSTITUTION: A buffer layer 2 is grown on a sapphire substrate 1, and then an Si-doped N-type GaN layer 3 is made to grow thereon. Thereafter, an Si-doped $\text{Ga}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{N}$ layer is grown as an N-type clad layer 4, and furthermore an Si-doped $\text{In}_{0.01}\text{Ga}_{0.99}\text{N}$ layer is grown as an N-type active layer 5. Then, an Mg-doped P-type GaN layer is grown as a P-type contact layer 6. Thereafter, the substrate 1 is taken out of a reaction oven and annealed to lessen a P-type GaAl layer 6 and a P-type GaN contact layer 7 in resistance. The wafer obtained as above is etched to make the N-type GaN layer 3 exposed, an Au electrode 8 is provided to the P-type GaN contact layer 7, an Al electrode 9 is provided onto the N-type GaN layer 3, and then the wafer is annealed again and then cut into chips.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-268259

(43) 公開日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int.C1.⁵

H01L 33/00

H01S 3/18

識別記号 庁内整理番号

C 7376-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全5頁)

(21) 出願番号

特願平5-79046

(22) 出願日

平成5年(1993)3月12日

(71) 出願人 000226057

日亞化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亞化
学工業株式会社内

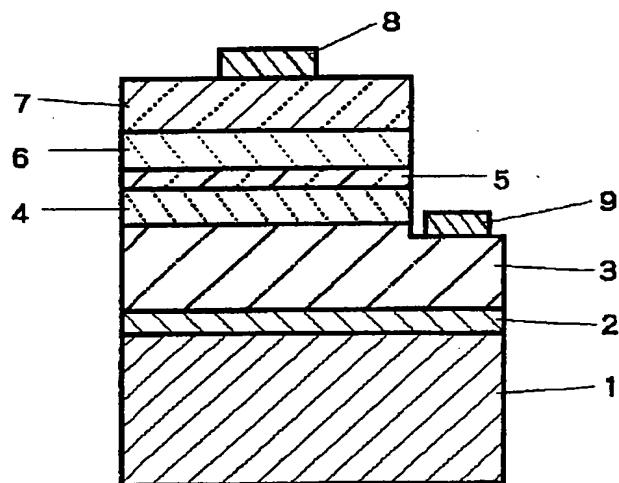
(54) 【発明の名称】窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57) 【要約】

【目的】 p型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を提供することによりVfを低下させ、発光効率を向上させるとともに、新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、発光素子の発光出力を向上させる。

【構成】 p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドープされたp型Ga_{1-x}A_xN (但し、Xは0 < X < 0.

5) クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドープされたp型GaNコンタクト層を具備する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドープされたp型Ga_{1-x}A_xN（但し、Xは0<X<0.5）クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドープされたp型GaNコンタクト層を具備することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記p型Ga_{1-x}A_xNクラッド層の膜厚は1.0オングストローム以上、0.2μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記p型GaNコンタクト層の膜厚は1.0オングストローム以上、0.5μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項4】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型Ga_{1-y}A_yNクラッド層（但し、Yは0<Y<1）と、n型In_zGa_{1-z}N活性層（但し、Zは0<Z<1）とが順に積層されており、そのn型In_zGa_{1-z}N活性層の上に、前記p型Ga_{1-x}A_xNクラッド層が積層されていることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に係り、特に順方向電圧（Vf）が低く、さらに発光出力が高い窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 GaN、GaAlN、InGaN、InAlGaN等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが1.95eV~6eVまで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドープした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】 MIS構造の発光素子は、一般に発光出力が非常に低く、実用化するには未だ不十分であった。高抵抗なi型を低抵抗なp型とし、発光出力を向上させたp-n接合の発光素子を実現するための技術として、例えば特開平3-218325号公報において、i型窒化ガリウム系化合物半導体層に電子線照射する技術が開示されている。また、我々は、特願平3-357046号でi型窒化ガリウム系化合物半導体層を400°C以上でアニーリングすることにより低抵抗なp型とする技術を提案した。

【0004】 p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体

を利用した発光素子として、例えば特開平4-242985号公報において、ダブルヘテロ構造のレーザー素子が提案されており、また特開平4-209577号公報ではInGaAlNを発光層とするダブルヘテロ構造の発光ダイオードが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 p-n接合の半導体発光素子は、ホモ構造よりもダブルヘテロ構造の方が発光出力が大きく、またレーザー素子は少なくともヘテロ構造でなければ実現できないことは知られている。しかしながら、ダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を実現した場合、用いられる窒化ガリウム系化合物半導体の種類、組成比等の要因により、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が著しく異なってくるので発光出力に大きな差が現れる。極端な場合には全く発光を示さない素子ができてしまうのが現実である。しかも、実際に電極を設けて素子構造とした場合、窒化ガリウム系化合物半導体のp型結晶と、そのp型結晶に形成する電極とがオーミック接触していないため、定められた順方向電流に対し、順方向電圧（Vf）が高くなり、発光効率が低下するという問題がある。このため、未だ窒化ガリウム系化合物半導体発光素子では、ヘテロ構造の発光ダイオードは製品化されておらず、レーザー素子に至っては発振さえしていないのが実状である。

【0006】 従って、本発明の第1の目的は、p型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を提供することによりVfを低下させ、発光効率を向上させることにある。また、第2の目的はその窒化ガリウム系化合物半導体を用いて、新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、発光素子の発光出力を向上させることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 我々は、特定のp型窒化ガリウム系化合物半導体の上に積層したp型窒化ガリウムに電極を形成することにより、電極とp型窒化ガリウム層とのオーミック接触が得られ、発光効率が向上することを新たに見いだした。さらにそのp型窒化ガリウム系化合物半導体層を用いた発光素子を特定のダブルヘテロ構造とし、ダブルヘテロ構造を構成する窒化ガリウム系化合物半導体の種類を限定することにより、最も結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体を積層した素子が得られ、発光出力が向上することを見いだした。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドープされたp型Ga_{1-x}A_xN（但し、Xは0<X<0.5）クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドープされたp型GaNコンタクト層を具備することを特徴とし、さらに特定のダブルヘテロ構造の発光素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型Ga_{1-x}A_xN

A₁, Nクラッド層（但し、Yは0<Y<1）と、n型In_xGa_{1-x}N活性層（但し、Zは0<Z<1）と、前記p型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層と、前記p型GaNコンタクト層とが積層されていることを特徴とする。

【0008】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の構造を示す断面図を図1に示す。下から順に、基板1の上に、バッファ層2と、n型窒化ガリウム系化合物半導体層3と、n型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層4（0<Y<1）と、n型In_xGa_{1-x}N（0<Z<1）活性層5と、Mgドープp型Ga_{1-y}A_{1-y}N（0<X<0.5）クラッド層6と、Mgドープp型GaNコンタクト層7とが順に積層された構造を有する。なお、8はMgドープp型GaNコンタクト層7に設けられた電極、9はn型窒化ガリウム系化合物半導体層3に設けられた電極である。基板1にはサファイア、ZnO、SiC、Si等が使用される。バッファ層2にはAlN、GaN、GaAlN等が使用される。

【0009】前記、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、n型窒化ガリウム系化合物半導体層3の種類は特に限定するものなく、GaN、GaAlN、In_xGaN、InAlGaN等、ノンドープ（無添加）の窒化ガリウム系化合物半導体、またはノンドープの窒化ガリウム系化合物半導体に、例えばSi、Ge、Te、Se等のn型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長した層を用いることができる。

【0010】次に、n型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層4は、その組成をIn_xを含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、n型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層4に新たにインジウムを含有させると、クラッド層4の結晶性が悪くなり、発光出力が低下するからである。また、n型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層のY値を0<Y<1の範囲とすることにより、n型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とすることができる。さらに好ましくは、Y値を0.5以下とすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよいn型クラッド層4が得られる。n型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層4には、前記したように、ノンドープのGa_{1-y}A_{1-y}N、またはn型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長したGa_{1-y}A_{1-y}Nを用いることができる。

【0011】次に、n型In_xGa_{1-x}N活性層5は、その組成をAlを含まない三元混晶の窒化インジウムガリウムとする必要がある。なぜなら、活性層は発光層であり、この発光層にAlを含有させると深い準位の発光が現れ、InGaNのバンド間発光を阻害する傾向にあるため、活性層として使用することは好ましくない。n型In_xGa_{1-x}N活性層5は、そのZ値を0<Z<1の範囲にすることにより、発光波長を紫色から赤色にまで変換させることができるために、非常に有利である。n型In_xGa_{1-x}N活性層は、前記したように、ノンドープのIn_xGa_{1-x}N層、またはn型ドーパントをドープしてn

型特性を示すように成長したIn_xGa_{1-x}N層が使用できる。また、発光中心としてMg、Zn、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長したIn_xGa_{1-x}N層を使用することもできる。さらにn型ドーパント、およびp型ドーパントをドープしてn型特性を示すように成長したIn_xGa_{1-x}N層も使用できる。これらのドーパントをドープしてn型とすることにより、発光色の色純度をよくし、発光出力を向上させることができる。

10 【0012】次に、Mgドープp型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層6は、n型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層4と同じく、その組成をIn_xを含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、前記したようにインジウムを含有させることにより、p型クラッド層6の結晶性が悪くなり、p型特性を示しにくくなるからである。また、p型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層6のX値は0<X<0.5の範囲にする必要がある。0より大きくすることにより、p型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とができる、0.5より小さくすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよいp型クラッド層6が得られる。逆に0.5以上であると、p型クラッド層6の上に積層するp型GaNコンタクト層7の結晶性が悪くなり、コンタクト層7と電極8とのオーム接觸が得られないため、0.5未満を限定値とした。またさらに、このMgドープp型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層6の膜厚は、10オングストローム以上、0.2μm以下の範囲にすることが好ましい。10オングストロームより薄いと、その下に積層するn型In_xGa_{1-x}N活性層5と電気的に短絡しやすくなり、クラッド層として作用しにくい。逆に0.2μmよりも厚いと結晶にクラックが入りやすくなり結晶性が悪くなる傾向にある。さらに、このp型Ga_{1-y}A_{1-y}Nクラッド層において、重要なことはp型ドーパントをMgとして、このMgによりp型特性を得ていることである。このMgのかわりに他のp型ドーパント、例えばZn、Cd、Be、Ca等のp型ドーパントをドープするとp型特性が得られにくくなり、発光出力が低下する傾向にある。

20 【0013】次に、Mgドープp型GaNコンタクト層7は、その組成をIn_x、Alを含まない二元混晶の窒化ガリウムとする必要がある。なぜなら、インジウム、アルミニウムを含有させることにより、電極8とオーム接觸が得られにくくなり、発光効率が低下するからである。特に、そのp型GaNコンタクト層の膜厚は10オングストローム以上、0.5μm以下に調整することが好ましい。10オングストロームよりも薄いと、p型GaAlNクラッド層6と電気的に短絡しやすくなり、コンタクト層として作用しにくい。また、三元混晶のGaAlNクラッド層6の上に、組成の異なる二元混晶のGaNコンタクト層を積層するため、逆にその膜厚を0.5μmよりも厚くすると、結晶間のミスフィットに

30

40

50

よる格子欠陥がGaNコンタクト層7中に発生しやすく、結晶性が低下する傾向にある。なお、コンタクト層7の膜厚は薄いほどV_fを低下させ発光効率を向上させることができる。また、このp型GaNコンタクト層7のp型ドーパントはMgである必要がある。Mgのかわりに他のp型ドーパントをドープするとp型特性が得られにくくなる傾向にあり、またオーミック接触が得られにくい傾向にある。

【0014】また、p型GaN_{1-x}A_xNクラッド層6、p型GaN層をさらに低抵抗化する手段として、上記した特願平3-357046号に開示する400℃以上のアニーリング処理を行ってもよい。アニーリングを行うとp型クラッド層、およびp型コンタクト層、両方が抵抗化し、発光出力をより向上させることができる。

【0015】

【作用】p-n接合を用いたダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgドープp型GaN_{1-x}A_xNクラッド層6の上に、Mgドープp型GaNコンタクト層7を形成し、そのGaNコンタクト層の上に電極8を形成することによりオーミック接触が得られ、発光効率が向上する。詳しい原理は不明であるが、我々がそれらの層のホールキャリア濃度を測定した結果、p型GaN_{1-x}A_xN層はおよそ10¹⁶/cm³であり、p型GaN層はおよそ10¹⁷/cm³と一桁高かつた。つまり、ホールキャリア濃度の大きい層の方に電極を形成する方がオーミック接触が得られやすいのではないかと推察する。また、p型GaN_{1-x}A_xNクラッド層6の上に組成の異なるp型GaNコンタクト層7を形成することにより、p型GaN層にミスフィットによる格子欠陥が生じやすくなり、結晶性が低下する。ミスフィットを少なくするには、p型GaN_{1-x}A_xNクラッド層6のAl混晶比は少ない方がよい。従って、p型GaNコンタクト層7の結晶性がよく、電極8とオーミックコンタクトが得られる限界値、即ち、X値0.5未満を限定値とした。

【0016】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を製造する方法を述べる。

【0017】【実施例1】サファイア基板1を反応容器内に配置し、サファイア基板1のクリーニングを行った後、成長温度を510℃にセットし、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)とを用い、サファイア基板上にGaNバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0018】バッファ層2成長後、TMGのみ止め、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドープしたn型G

10

aN層3を4μm成長させる。

【0019】n型GaN層3成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、原料ガスとしてTMGとTMA(トリメチルアルミニウム)とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型クラッド層4としてSiドープGaN0.86A10.14N層を0.15μm成長させる。

【0020】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI(トリメチルインジウム)とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型活性層5としてSiドープIn0.01Ga0.99N層を100オングストローム成長させる。

【0021】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてTMGと、TMAと、アンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)とを用い、p型クラッド層6として、Mgをドープしたp型GaN0.86A10.14N層を0.15μm成長させる。

【0022】次に、TMAのみ止めて、p型コンタクト層7として、Mgドープp型GaN層を0.4μm成長させる。

【0023】成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、p型GaN0.86A10.14N層、p型GaNコンタクト層をさらに低抵抗化する。

【0024】以上のようにして得られたウエハーを図1に示すようにエッチングして、n型GaN層3を露出させ、p型GaNコンタクト層7にはAuよりなる電極8、n型GaN層3にはAlよりなる電極9を設け、500℃で再度アニーリングを行い電極と窒化ガリウム系化合物半導体とをなじませる。後は、常法に従い500μm角のチップにカットした後、発光ダイオードとしたところ、順方向電流20mAにおいて、V_fは5V、発光波長370nmで発光出力は700μW、発光効率0.7%と優れた特性を示した。

【0025】【実施例2】実施例1において、Mgドープp型GaNコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、V_fが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0026】【実施例2】実施例1において、p型Mgドープp型GaNコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、V_fが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0027】【実施例3】実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGa

40

50

6

0.55A 10.45Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、 V_f は6Vとオーミック接触が得られているほぼ限界値を示し、発光波長は同一で、発光出力は400μW、発光効率0.2%であった。

【0028】【実施例4】実施例1において、n型クラッド層4を成長しない他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、 V_f は5Vであったが、発光出力は200μW、発光効率0.2%であった。

【0029】【比較例1】実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGa0.5A10.5Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、 V_f は30Vにまで上昇しオーミック接触は得られていないことが確認された。なお、この素子は V_f が大きいため、すぐに発光しなくなった。

【0030】【比較例2】実施例1において、p型コンタクト層7を形成せず、p型クラッド層6に直接電極を形成する他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、 V_f は30Vにまで上昇し、オーミック接触が得られていないため、比較例1と同様にすぐに発光しなくなった。

【0031】【比較例3】実施例1において、p型クラッド層6を成長する際、原料ガスに新たにTMIを加え、キャリアガスを窒素に切り替え、成長温度を800°CにしてMgドープp型In0.01Al0.14GaN0.85Nクラッド層を成長させる他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mA流すとすぐに発光しなくなつた。

10 【0033】さらに、n型窒化ガリウム系化合物半導体層、n型GaAlNクラッド層、n型InGaN層を積層し、前記p型GaAlNクラッド層、前記p型GaNコンタクト層を積層することにより発光出力、発光効率に優れた発光素子を実現でき、そのため、未だ実現されていないレーザー素子の構造のヒントとして、その産業上の利用価値は大きい。

【0034】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

- 1 ······ サファイア基板
- 2 ······ GaNバッファ層
- 3 ······ n型窒化ガリウム系化合物半導体層
- 4 ······ n型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層
- 5 ······ n型In_yGa_{1-y}N活性層
- 6 ······ p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層
- 7 ······ p型GaNコンタクト層
- 8, 9 ······ 電極

【図1】

